

О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук, **Ф.Ф. ГЛАДКИЙ**, докт. техн. наук,
О.В. УСІЧЕНКО, магістр, **К.В. МАРКОВ**, НТУ «ХПІ»

ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕФІРІВ НАСИЧЕНИХ ТА НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ

Одержано етилові ефіри пальмового стеарину та насичених і ненасичених жирних кислот за участю специфічних ліполітичних ферментних препаратів, що дасть можливість одержання спеціальних кондитерських жирів високої якості.

The ethyl ethers of palmitic stearin, saturated and unsaturated fatty acid by means of specific lipase enzymatic preparation that will give a possibility to receive the special confectionery fats of high quality have been received.

Використання ферментних препаратів у масложировій промисловості України є перспективним та актуальним, бо має низку переваг:

по-перше, знижуються енерговитрати, бо ферментні реакції не потребують високих температур,

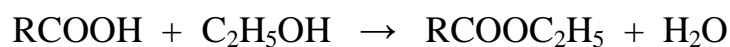
по-друге, ферментні технології не використовують шкідливі та отруйні для людини і навколишнього середовища речовини;

по-третє, ферментні препарати легко піддаються біологічному розкладанню, що зменшує проблему їх утилізації.

Ще однією перевагою є те, що використання таких препаратів не потребує для роботи складних апаратів, що спрощує апаратурне оформлення виробництва.

Метою роботи є вивчення ферментативного синтезу етилових ефірів карбонових кислот, які у подальшому будуть використані у синтезі структурованих триацилгліцеринів, та оптимізація умов проведення реакції.

Утворення складних ефірів жирних кислот нагріванням суміші відповідних спиртів і кислот в присутності як сильних кислот так і ферментних препаратів в загальному вигляді можна описати формулою



В цій реакції бере участь гідроксил карбоксильної групи жирної кислоти

та водень гідроксилу спирту. Реакція етерифікації рівноважна. Положення встановленої рівноваги залежить від індивідуальних особливостей кислот і спиртів і від відповідної їх кількості. Швидкість встановлення рівноваги визначається складом речовин, що реагують, температурою їх нагрівання, присутністю каталізатора.

Для зрушення рівноваги реакції у бік утворення продукту (ефірів), необхідно видаляти воду, що утворюється в результаті реакції. Це можна здійснити проведенням реакції під вакуумом або за допомогою використання молекулярних сит.

Для синтезу етилових ефірів жирних кислот обрано ферментний препарат Novozym 435 та TL IM (фірми «Novozymes» Данія). Фермент Novozym 435 являє собою ліпазу з *Candida Antarctica*, яку отримують шляхом глибокого бродіння генетично модифікованого мікроорганізму *Aspergillus oryzae*, що адсорбована на макропористій смолі. Активність Новозима 435 складає 10 000 в одиницях лауреата пропілу на грам (PLU/g).

Ліпозим TL IM – це харчовий гранульований препарат 1, 3- специфічної ліпази з *Thermomyces lanuginosus*, що був отриманий глибокою ферментацією від генетично модифікованої культури *Aspergillus oryzae*. Ферментна активність Ліпозиму TL IM складає 170 од IUN/g. Одна одиниця IUN еквівалентна кількості ферменту, яка забезпечує перетворення 0,01 % тристеарину за хвилину в стандартних умовах.

Зважаючи на те, що вихід цільового продукту етанолізу жирів за одну ступінь реакції невеликий, запропонована триступенева схема етанолізу.

Проведено синтез етилових ефірів октадеканової (стеаринової), гексадеканової (пальмітинової) та 9-октадеценкової (олеїнової) кислот та пальмового стеарину.

Умови проведення реакції етанолізу: кількість ферменту становила 5 – 10% від маси жирної кислоти; співвідношення жирна кислота (пальмовий стеарин):спирт етиловий дорівнювала 1 : 2; температура процесу 60 °C, що забезпечило температурний оптимум роботи ферменту, та дозволило підтримувати реакційну суміш у рідкому стані; тривалість реакції 9,5 – 10 годин.

Продукт, що був отриманий алкохолізом пальмового стеарину, мав такий же колір, як і вихідний пальмовий стеарин, але при кімнатній температурі мав неоднорідну консистенцію. На рисунку наведено результати тонкошарової хроматографії пальмового стеарину, як вихідної сировини, та етилових

ефірів, як кінцевого продукту, що отримані при використанні ферментного препарату Ліпозим TL IM.

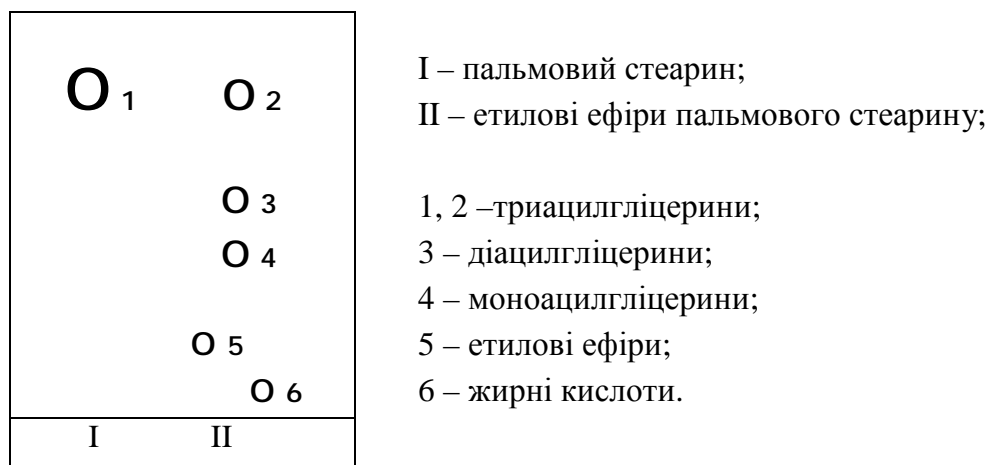


Рисунок – Результати тонкошарової хроматографії пальмового стеарину та етилових ефірів пальмового стеарину

Тонкошарова хроматографія підтвердила утворення цільового продукту, тобто етилових ефірів пальмового стеарину. Для визначення ступеню перетворення пальмового стеарину в етилові ефіри зразки продуктів було проаналізовано за допомогою газорідинної хроматографії в Державному науково-дослідному центрі лікарських засобів. Постадійний вихід етилових ефірів за даними газорідинної хроматографії склав: перша стадія – 21,3 %, друга стадія – 50,8 %, третя стадія – 82,3 %.

Утворення етилових ефірів октадеканової (стеаринової), гексадеканової (пальмітинової) та 9-октадеценової (олеїнової) кислот також підтверджено даними тонкошарової хроматографії та визначенням температури плавлення, яка практично відповідала довідковим даним.

Результати фізико-хімічного аналізу вихідної сировини та етилових ефірів жирних кислот наведено в таблиці.

Як свідчать дані наведені в таблиці, одержані етилові ефіри мають суттєво нижчу температуру плавлення у порівнянні до відповідних жирних кислот.

Наявність кислотного числа в етилових ефірах підкреслює те, що не все жирні кислоти утворили ефіри.

Тому було проведено нейтралізацію жирних кислот за спеціальною технологією, що дозволила не тільки знизити кислотне число етилових ефірів до 0,3 мг КОН/г, а й розділити суміш досить просто.

Фізико-хімічні показники вихідної сировини
та продуктів естерифікації жирних кислот

Назва речовини	Фізико-хімічні показники			
	Число нейтралізації, мг КОН/г	Кислотне число, мг КОН/г	Температура плавлення, °С	Колір (консистенція)
Кислота стеаринова	197	—	57	білий (у твердому стані)
Кислота пальмітинова	218	—	54	білий (у твердому стані)
Кислота олеїнова	199	—	—	жовтий (у рідкому стані)
Етилові ефіри стеаринової кислоти	—	23,8	38	білий (у твердому стані)
Етилові ефіри пальмітинової кислоти	—	72,0	25	білий (у твердому стані)
Етилові ефіри олеїнової кислоти	—	79,13	—	жовтий (у рідкому стані)

Висновок: Доведено можливість отримання етилових ефірів жирних кислот з високим виходом продукту; оптимізовано умови проведення реакції. Практична цінність виконаних досліджень полягає в тому, що доцільно впровадити в промисловість нову енерго- та ресурсозберігаючу технологію виробництва етилових ефірів жирних кислот, як харчових добавок та вихідних компонентів для одержання кондитерських жирів певного складу.

Список літератури: 1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров / [Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др.]. – М.: Колос, 1992. – 448 с. 2. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности: в 5 т. / [Под общей редакцией В.П. Ржевина и А.Г. Сергеева]. – Л.: 1969, Т. 5. – 502 с.

Надійшла до редколегії 21.04.09

УДК 667.621.632